

## <報文>有機燐化合物の研究(第2報) : O, O-チエチル・チチオ燐酸の鹽素による酸化及び鹽素化に就て

著者	山崎 太郎
雑誌名	東北大學選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	7
号	1/2
ページ	123-126
発行年	1951-10-03
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32081">http://hdl.handle.net/10097/32081</a>

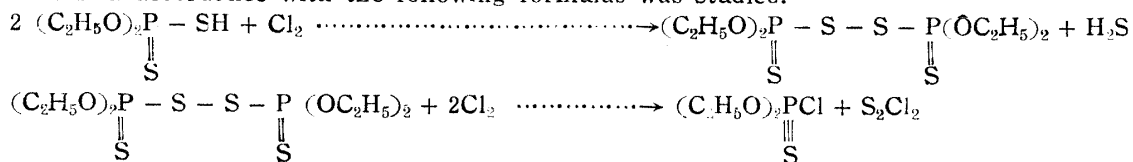
# 有機燐化合物の研究(第2報)

## 0,0-ジエチル・ジチオ燐酸の鹽素による酸化及び鹽素化に就て

山 崎 太 郎\*

Research on the Organo-Phosphorus Compounds. (2) On the Oxidation and Chlorination of 0,0-Diethyl Dithiophosphoric Acid with Chlorine. By Taro YAMASAKI.

The question whether the reaction of 0,0-diethyl dithiophosphoric acid with chlorine proceeds in accordance with the following formulas was studied.



Chlorine (0.05, 0.1, 0.12, 0.15, 0.2 and 0.3 mol) was introduced into the benzene solution of 0,0-diethyl-dithiophosphoric acid (0.2 mol) and the changes in weight were plotted (Fig. 2) and the products in every run were isolated. (Table 1)

Chlorine (0.5, 0.1, 0.15 and 0.2) was added into the benzene solution of perthio compound (0.1 mol) and the products were identified as the chloride and unreacted perthio compound. (Table 2)

Thus, it was proved that the reaction should proceed in accordance with the formulas above mentioned.

(Received June 25, 1951)

### 1. 結 言

殺虫剤パラチオン (O, O-ジエチル O-パラニトロフェニル チオ燐酸鹽) がドイツに於て發明され<sup>1)</sup> その後米國に於て確認を受けて以來、有機ジチオ燐酸化合物の研究は再び盛となつた。この化合物は Fig. 1 に示す様に、エーロフロートとその構造が類似してゐる。このことはジチオ燐酸誘導體を合成する事によつて新しい選鑛劑、殺虫劑乃至は金屬防蝕劑を見出し得る可能性のある事を示す。かつ前報に於て明かにした様に有機ジチオ燐酸はキサントゲン酸と異り、遊離の酸としても比較的安定に取出せる爲に、化學反應としても興味深い反應が行へる。

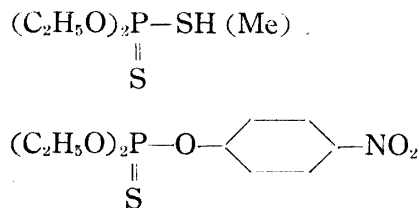


Fig. 1 Aerofloat and Parathion.

この有機ジチオ燐酸誘導體の合成法はドイツの方法<sup>2)</sup> に従へば、三鹽化燐と硫黄によりチオ三鹽化燐を合成し、これにナトリウムアルコールを反應させ O, O-ジエチルクロロチオ燐酸を作り、更にナトリウム・パラニトロフェノラートを加へて生成した。この方法は Fletcher<sup>3)</sup> 及び Schrader<sup>4)</sup> 及び Toy<sup>5)</sup> 等により追試され、改良されて居る。又上記の鹽化物は Mastin<sup>6)</sup> 等によれば、その收量 24.4% である。(筆者は未だ原報を見る機會が與へられず計算の基準は不明である)

選鑛製錬研究所報告 第113號

\* 東北大學助教授 選鑛製錬研究所勤務 理學士

1) Martin and Shaw: BIOS Final Report No. 1095, Item 22, May-June 1946.

2) Thurston: FIAT Final Report No. 949, October 14, 1946.

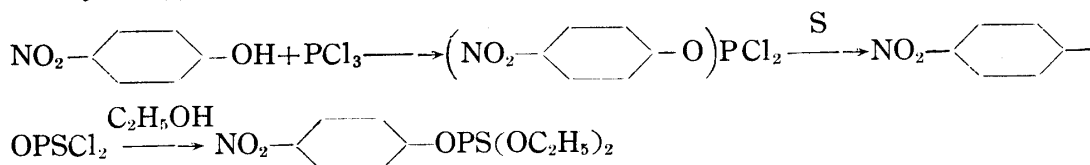
3) Fletcher, J. H. et al.: J. Am. chem. Soc. 70 (1948), 3,943.

4) Schrader, P.: P. B. Report 95, 312 (1917).

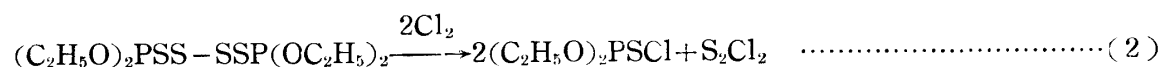
5) Toy, A. D. F. and T. M. Beck: J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 3,191.

6) Mastin, T. W. et. al.: J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 1,662.

Cleary<sup>7)</sup> は次の反應式に従つた

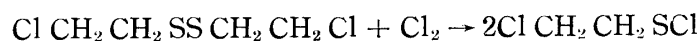


その後 Fletcher 等<sup>8)</sup> は O,O-ジエチル・ジチオリン酸の粗製品のベンゾール溶液に鹽素を通じ 60% 前後の收量で酸クロライドを生成する事を證した。これより以前 Osborne<sup>9)</sup> はこの酸の鹽素反應生成物を防蝕剤として用ひるの特許を得てゐるが生成物の何であるかは明かにしてゐない。Fletcher はこの反應が次の2段階により進むものと考えたが、反應が複雑な爲に他日これを明かにすると述べてゐる。



筆者もこの反應に興味を感じ、いさゝか知見を得たので大方の御批判を得度いと發表する次第である。

メルカプト基を有する芳香族化合物はまづ鹽素により過チオ化合物となり、次に鹽素が反應して遊離基を生じ、續いて鹽素と反應して  $\text{ArSCl}$  の形の化合物となる例は數多い。しかし脂肪族に於ては Fuson<sup>10)</sup> に依る次の反應をのぞきその例僅少である。



故に (1) (2) の反應が起る事は妥當な事と思はれる。もし (1) の反應が起ると假定すれば、この反應は脱鹽酸反應であるから重量的に見て殆ど變化がなく、鹽素 1 モルを加へ終つて始めて重量が増加し始めるものと豫想し、O,O-ジエチル・ジチオリン酸 (b.p 92-93/9 mm) に所定量の鹽素を加へ、鹽素量と重量の關係をしらべた。その結果を Fig. 2 に示す。

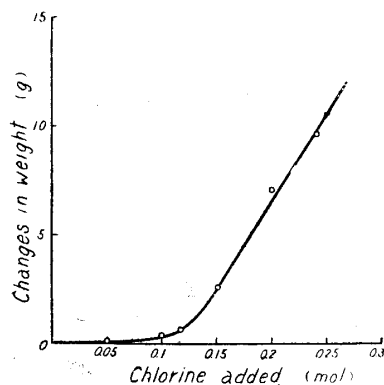


Fig. 2 Relation between the Chlorine Added and Changes in Weight in the Reaction of O,O-Diethyl Dithiophosphoric Acid and Chlorine.

これより (1) (2) の反應の可能性は或る程度確實である事が分る。即ち鹽素 1 モルを加へ終る以前に (2) の反應が起り始めるが、しかし (1) の反應が主反應であると考えられる。又その途中に於ける溶液の着色状態、ガス發生状態、發生ガスの性質等を觀察すると、着色は約 1 モル附近まで淡黄色であるが、更に鹽素を加へ續けると次第に色を増し、最後に褐色に近くなる。發生ガスを沃変澱粉紙で檢すると、最初鹽酸ガスで次第に鹽素ガスが發生することが分り 2 モルを過ると殆どガス發生なく、3 モルを過ると再び發生が僅かではあるが起ることを認めた。そこで 0.05, 0.10, 0.12, 0.15, 0.20, 0.30 モルの鹽素を 0.2 モルの該ジチオリン酸ベンゾール溶液に夫々加へ、生成物に就て逐一檢した結果を Table に示す。

鹽化物はその屈折率、フェニルヒドラジッドの融點(68-9°)より確認した。過チオ化合物はその融點(72°)及び前

報記載方法で合成したものと混融し融點降下を示さなかつた所より確認し、未反應のジチオリン酸はその鉛鹽を作り確めた。

7) Cleary Jr., T. F.: U. S. Patent 2,506,341 (May 2, 1950).

8) Fletcher, J. H. et. al.: J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 2,461.

9) Osborne, J. L.: U. S. Patent 2,343,831 (March 7, 1944).

10) Fuson, R. C. et. al.: J. Org. Chem. 11 (1946), 469.

Table 1 Reaction Products of O,O-Diethyl Dithiophosphoric Acid with Chlorine.  
(Acid : 0.2 mol)

Chlorine Added mol.	Pertnio Compd %	Chloride %	Unreacted %	Residue
0.05	38.2	trace	56.0	—
0.10	62.7	22.0	8.9	—
0.12	51.1	29.5	—	—
0.15	43.5	36.6	—	4.4
0.20	30.9	43.5	—	11.5
0.30	—	70.8	—	19.1

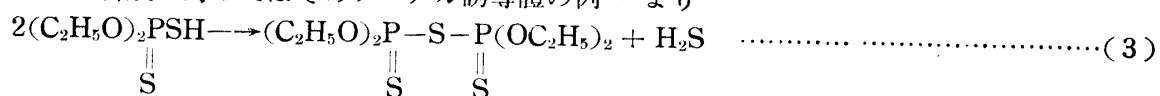
次に過チオ化合物 0.1 モルに 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 モルの塩素を通じ、各回の生成物を取り出して検した、その結果を Table 2 に示す。

Table 2 Reaction Products of O,O-tetraethyl Tetrathio Diphosphate with Chlorine.  
(Phosphate : 0.1 mol)

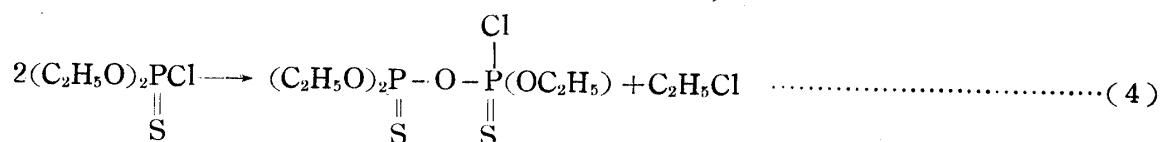
Chlorine Added mol	Unreacted %	Chloride %	Residue %
0.05	77.7	18.9	—
0.10	54.1	39.7	—
0.15	24.5	50.3	10.2
0.20	—	79.2	17.5

以上の実験に當り注意すべき事は、蒸溜(減壓)によつて酸クロライド、及び酸を分離してゐる事である。こゝで蒸溜温度によつて次の化學反應が豫想される。

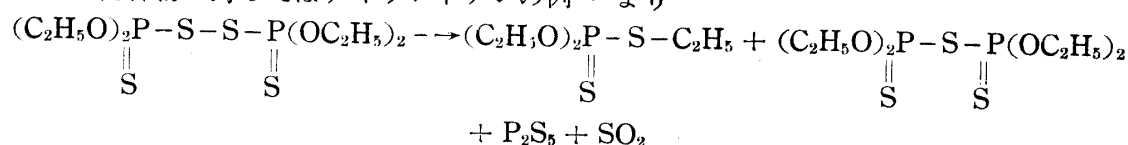
チチオ燐酸に對してはそのフェノール誘導體の例<sup>11)</sup> より



又酸クロライドに對しては同様の燐酸クロライド<sup>12)</sup> より



過チオ化合物に對してはヂキサントゲンの例<sup>13)</sup> より



そこで各々純粹な試料をとり 100°, 120°, 150° に夫々 10, 20, 30, 60 min 加熱し、酸クロライドは屈折率、酸は沸點の變化、過チオ化合物は m. p. の變化及び分解の有無をしらべ、140° 以下に 30 min 以内に蒸溜を終る様に工夫すれば、その分解はさほど大でない事が分つたので蒸溜に當つては常にこの點を注意して行つた。

## 2. 実験の部

### a) 鹽素量と重量の關係

O,O-ジエチル-チチオ燐酸 37 g (約 0.2 モル) と 60 cc ベンゾールを、逆流コンデンサー(上端はガラス管でトラップに導き、このトラップを寒剤を加へた氷中に浸す)、攪拌器、溫度計及び鹽素導入管(下端は溶液中に浸す)を供へた四頸フラスコに納めた。鹽素は過マンガン酸カリ

11) Cambi, I. L.: Chimica e industria 26 (1944), 97.

12) Steinberg, G. M.: J. Org. Chem. 15 (1950), 637.

13) Debus, H.: Ann. 75 (1850), 122.

と濃鹽酸より發生させ貯藏瓶にたくわへ、反應容器に通ずる直前過マンガン酸カリ水溶液及び無水磷酸で乾燥した。鹽素を加へ始めると直ちに溫度が上昇するので、水又は氷水で折々冷却し、溫度を  $25\sim 30^{\circ}\text{C}$  に保たせた。鹽素の導入量は  $400\sim 500\text{ cc/min}$  位が適當してゐる。トラップの他端より發生するガスは折々沃度澱粉で檢した。鹽素の規定量を加へた後攪拌を更に 10 min 間續け重量を測定した後この溶液に再び規定量の鹽素を加へると云ふ操作を繰返した。Fig 2 はかゝる實驗を 3 回行つた平均値である。

#### b) 鹽素導入生成物の分離

使用したチチオ磷酸及びベンゾールの量は a) と等しい。これに規定量鹽素を加へた後、水 200 cc 中に抽入し、分液漏斗で別けた後、減壓で溶媒を溜去し、殘溜分を寒劑を加へた氷口で冷却すれば結晶を生ず。濾過し石油エーテルで結晶を洗ふ。濾液と洗液を合せ、溶媒溜去後再び冷却し結晶を集める。かゝる操作を 3 回乃至 4 回繰返し結晶の生じなくなつた後初めて減壓蒸溜した。

結晶部分はアルコールより再結晶し (m. p.  $71\sim 72^{\circ}\text{C}$ ) 硫酸酸化により生成した過チオ化合物と混融しても融點降下なし。

#### 濾液部分の分離

b. p.  $82\sim 4^{\circ}/10\text{ mm}$ .  $n_D^{25}$  1.4682. フェニルヒドラジット m. p.  $68\sim 9^{\circ}$

b. p.  $95\sim 98/10\text{ mm}$ .  $d_4^{20}$  1.1768. 鉛酸 m. p.  $73\sim 4^{\circ}$  (既報のものと混溶融點降下なし) 前者は金屬鹽を生ぜず。故に前者は酸クロライド。後者はチチオ酸なり。この他の m. p.  $108\sim 109^{\circ}$  構造未定の化合物を得た。

#### c) 過チオ磷酸化合物の鹽素化生成物

過チオ磷酸鹽 37 g (0.1 モル) とベンゾール 60 cc の溶液を前記の様な裝置内で鹽素化を行つた。鹽素量は 0.05, 0.10, 0.15 及び 0.20 モル。生成物は b) 記載の如き方法で分離した。

### 3. 結 語

以上の結果より O,O-ジエチル-チチオ磷酸に對する鹽素の反應は、反應式 (1) (2) で豫想した様に、先に酸化が起り過チオ化合物を生じ、次に過チオ化合物が鹽素化されて鹽化物を生ずる事が明となつた。

本研究の發表を許された東北大學選鑛製鍊研究所長小野教授、御指導を賜つた同大學理學部藤瀨教授及び終始激勵、御鞭撻を賜つた同選鑛製鍊研究所和田教授に心から感謝申上げます。尙本研究は昭和 25 年度科學研究費を以てその一部をまかなつた事を記し當局に感謝致します。

本報告は昭和 26 年 6 月 25 日 日本化學會東北支部第 18 回常會に於て講演した。